



振動分光法の基礎：フーリエ変換分光の現状と可能性

著者	濱田 嘉昭
雑誌名	放送大学研究年報
巻	11
ページ	151-180
発行年	1994-03-30
URL	http://id.nii.ac.jp/1146/00007326/

振動分光法の基礎

—— フーリエ変換分光の現状と可能性 ——

濱 田 嘉 昭^{*1)}

Introduction to Vibrational Spectroscopy

—— The State of the Art of Fourier Transform Spectroscopy and Its
Future Development ——

Yoshiaki HAMADA

ABSTRACT

The microscopic characters of molecules, static or dynamical, can be obtained by a vibrational spectroscopic method, typically by the infrared absorption or emission spectra and Raman scattering spectra. In this monograph are explained the molecular vibration and the transition between the quantized energy levels, and the experimental method, especially Fourier transform spectroscopy. The principle, characteristics, and capability of the Fourier transform spectroscopic method are interpreted with their applications, and future developments are discussed.

はじめに

振動分光とは赤外線吸収（発光）スペクトルあるいはラマン散乱スペクトルを測定することにより分子についての情報を得る方法である。本論文では分子振動とエネルギー間の遷移についての基礎的理解と測定法、特にフーリエ変換分光法の原理について解説する。さらにフーリエ変換分光法の利点を用いたいくつかの測定法の特徴、性能、応用例について紹介し、将来への発展の可能性を探る。

1. 振動分光の基礎

1-1 分光法とは

分子は複数の原子核と電子からできあがっており、これらの構成粒子は一定の位置や形

^{*1)} 放送大学助教授（自然の理解）


表 1 分子運動と電磁波の関係

名 称	波 長 λ	波 数 $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	振動数 ν/Hz	関連する 分子運動	分 光 法
γ 線	10 pm	10^9	3×10^{19}	イオン化	光電子分光
X線	10 nm	10^6	3×10^{16}		
紫外線	400 nm	2.5×10^4	7.5×10^{14}	電子遷移	紫外・可視分光 ラマン分光
可視光線	800 nm	1.25×10^4	3.7×10^{14}		
赤外線	100 μm	1.00×10^2	3×10^{12}	振動遷移	赤外分光
マイクロ波	1 cm	0.1	3×10^{10}	回転遷移 スピン運動	マイクロ波分光 ESR・NMR
ラジオ波					

にじっと停止していることはなく絶えず複雑に動いている。しかしこの運動はでたらめではなく、分子によって固有のものである。またその運動に伴うエネルギーはどんな値も取り得るのではなく、分子に固有な飛び飛びの値に量子化されている。この量子化された異なるエネルギー準位の間の変化（遷移という）を電磁波（光）の吸収や放出によって調べることができる。これが分子分光法であり、ミクロの分子を観察する有力な方法である。表1に典型的な分子運動とそれに対応する電磁波のエネルギー領域の関係を示した。

分子運動はエネルギーの大きさに分類して、おおよそ電子の軌道運動、原子の相対的位置が平衡点から微小に変位する振動運動、分子全体としての回転運動、電子や核のスピン運動、および分子全体としての並進運動となり、第一近似としてはそれぞれを分離して考えてよい。並進運動以外はそれらの対応するエネルギーが飛び飛びの値に量子化されている。このエネルギー準位は分子の大きさと形(対称性)、質量、分子を構成している粒子間に働く力によって決められる。分子による吸収や発光のスペクトルを測定し、解析することによりエネルギー準位を決めているこれらの要因を知ることができるわけである。

1-2 分子振動とは

分子は固有の形を持っている。例えば H_2O 分子の形は二等辺三角形、であるという。しかし、これは分子の位置エネルギー（ポテンシャルエネルギー）が一番低くなったときの平衡構造のことであり、実際にはこの平衡構造の周辺で微小な(百分の数 Å 程度)振動運動をしている。量子力学によれば、限りなく 0 K になったとしてもゼロ点振動により平衡構造に停止することはない。平衡構造はいわば仮想的な構造であり、物理的に実現されない姿である。

さて振動はバネで結びついた原子の運動というモデルで考えることができる。バネの運動で基本となるのは、結びつける力 (f) が平衡位置からの変位 (x) に比例するフックの

法則で表される力のもとでの物質の運動である。すなわち、

$$f = -kx \quad (1)$$

であり、 k を力の定数という。力を距離で積分したものがポテンシャルエネルギー V であり、

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2)$$

と表される。バネの両端に付いている物質の質量を m_1, m_2 とすると、このバネによる振動数 (ν) は

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

となる。 μ は換算質量であり

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (4)$$

と表される。この簡単な関係式で2原子分子の多くの振動運動を大体説明できる。しかし、実際に分子はバネで結びついた原子で作られているわけではない。バネといったのは化学結合によるポテンシャルエネルギー (P. E.) を古典的なイメージに重ねてみたに過ぎない。では化学結合の量子力学的な説明はどのようになるであろうか。

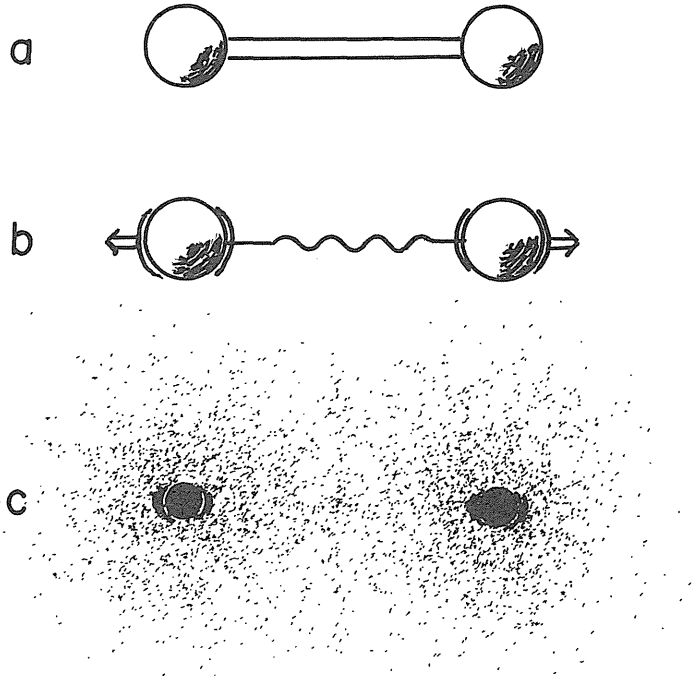


図 1 化学結合の古典モデルと量子モデル

a: 分子の剛体棒球モデル, b: バネで結合したモデル, c: 分子の量子力学的モデル

分子とは+の電荷を持った原子核と-の電荷を持った電子で成り立っている多粒子の系である。距離 r で隔たった2つの電荷 q と q' の間には

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{qq'}{r^2} \quad (5)$$

のクーロン力(静電力)が働いている。2個の粒子間の力は単純な表現のクーロン力であり、その運動方程式は厳密に解けるが、3粒子以上から成る分子では複雑な力関係となり、この粒子系の運動を厳密な解析的な式で表現することができなくなる。もちろんこれは人間の使う数学的力量の限界を示すものであって、分子や原子はクーロン力の支配する運動法則に(何の困難を感じることなく)厳密に従った運動をしているわけである。さて+と+の原子核だけでは反発してしまい、化合物はできないことになる。原子核の間に-の電荷を持った電子が介在することによって原子核を一定の距離に繋ぎ止めている。当然電子同士の間にも反発力があるから電子はどこにでも存在できるわけではない。分子内で電子の存在し得る、あるいは動き得る空間は限定されている。これを分子軌道という。原子核の配置に依存して様々なエネルギーと空間領域を持った分子軌道ができる。1つの分子軌道にはスピンを逆にした2個の電子しか入れない(パウリの禁制原理)。

電子の質量は原子核に比べて軽い(1/1836以下)ので、原子核の運動に即座に追従することができる(ボルン・オッペンハイマー近似)。原子核の任意の配置に対し、電子にとって一番安定な配置(電子基底状態)あるいはどれかの電子が活性化した配置(電子励起状態)に落ち着き、それぞれで特定の分子全体としてのエネルギーが決まる。原子核の相対

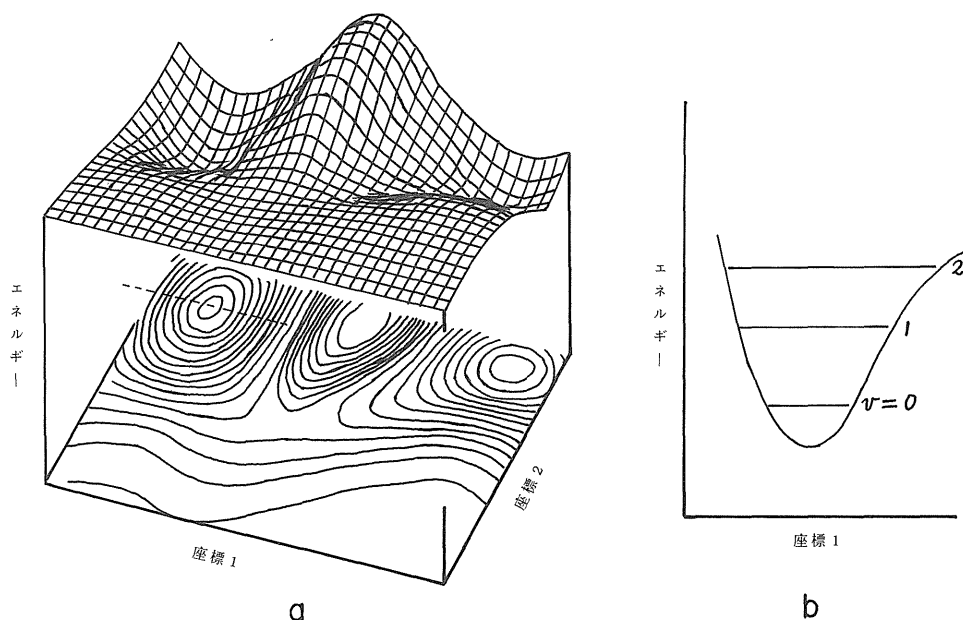


図2 ポテンシャルエネルギー曲面と曲線

a: ポテンシャルエネルギーの3次元表示(鳥瞰図とその等高線図)

b: aの破線に沿った断面のポテンシャルエネルギー曲線。ポテンシャルエネルギーは座標に対して連続な関数であるが、振動エネルギーは量子化されている。 v は振動量子数で0, 1, 2, ...の整数値のみをとる。

的な配置を少し動かすとそこでの全エネルギーが決まる。このように分子の全エネルギーは原子核の配置（核座標）の関数になっている。結合長（核間距離）あるいは結合角のうちの適当な2つをとり、それぞれ x -, y -座標とし、エネルギーを z -座標で表し、エネルギーの同じ点を結ぶと、地形の等高線マップのようになる。これをポテンシャルエネルギー曲面という。

分子の形を記述するのに必要十分な内部座標（結合長，結合角）をすべて用いて表した多次元 P. E. 曲面上で谷になる点が分子の1つの立体配座（コンホメーション）を指定し、エネルギーの最も低い谷が電子基底状態での最安定構造の平衡点になる。他の座標を固定し1つの座標だけで表した断面図が P. E. 曲線である。平衡点近傍では P. E. 曲線は座標に関して2次関数となる。これが式(2)の意味するところである。分子を構成する原子核は P. E. 曲面の中でエネルギー保存則（運動エネルギー (K. E.) + P. E. = 一定）を保ちながら運動しているのである。

1-3 振動エネルギーの測定

振動スペクトルは直接的には振動運動に伴うエネルギー間隔を測定したものであるが、その解析によってポテンシャルエネルギー関数を決定することができる。振動スペクトルは赤外分光法あるいはラマン分光法によって観測することができる。現在、赤外分光法ではフーリエ変換分光法が主力の測定装置であり、ラマン分光測定はもっぱらレーザー光を励起光源としている。図3に振動エネルギー準位と遷移の関係を示した。

分子は通常の温度では大部分が振動基底状態（振動量子数 $v=0$ ）に存在する。電磁波が分子に当り遷移を起こすには2つの条件を満たさなければならない。まず第1の条件は電磁波のエネルギー ($\epsilon = h\nu$) が分子の量子化されたエネルギー間隔に等しいことである。しかしこの条件が満足されればいつでも遷移が起こるわけではない。電磁波は分子の大きさや形といった幾何学的な要素を認識するわけではない。電磁波は分子の電磁気的な性質を認識するのである。電磁気的な性質と相互作用すると言い直してもよい。それでは分子の電磁気的な性質とは何か。それは電磁波が+/-と電場が変動するように、分子振動に伴い電荷分布が変動すること、すなわち遷移の第2の条件は双極子モーメントが変化することである。双極子モーメント μ は分子内の電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ と位置ベクトル \mathbf{r} とで

$$\mu = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\mathbf{r} \quad (6)$$

と表せる量である。たとえエネルギー間隔に等しい電磁波が分子に当たっても、双極子モーメントが変化しないような振動とは相互作用がなく素通りしてしまう。すなわち吸収は起こり得ない。

通常の赤外線吸収は振動量子数 $v=0 \rightarrow v=1$ の遷移（基本バンド）に対応する。振動波数の低い（エネルギー間隔の小さい）モードでは $v=1, 2, \dots$ の準位にも（ボルツマン分布則に従って）ある程度分布しており、そこから1つ上への遷移が起こる。このスペクトルの強度は温度を上げると増加することよりホットバンドと呼び、基本バンドの低波数側に出ることが多い。

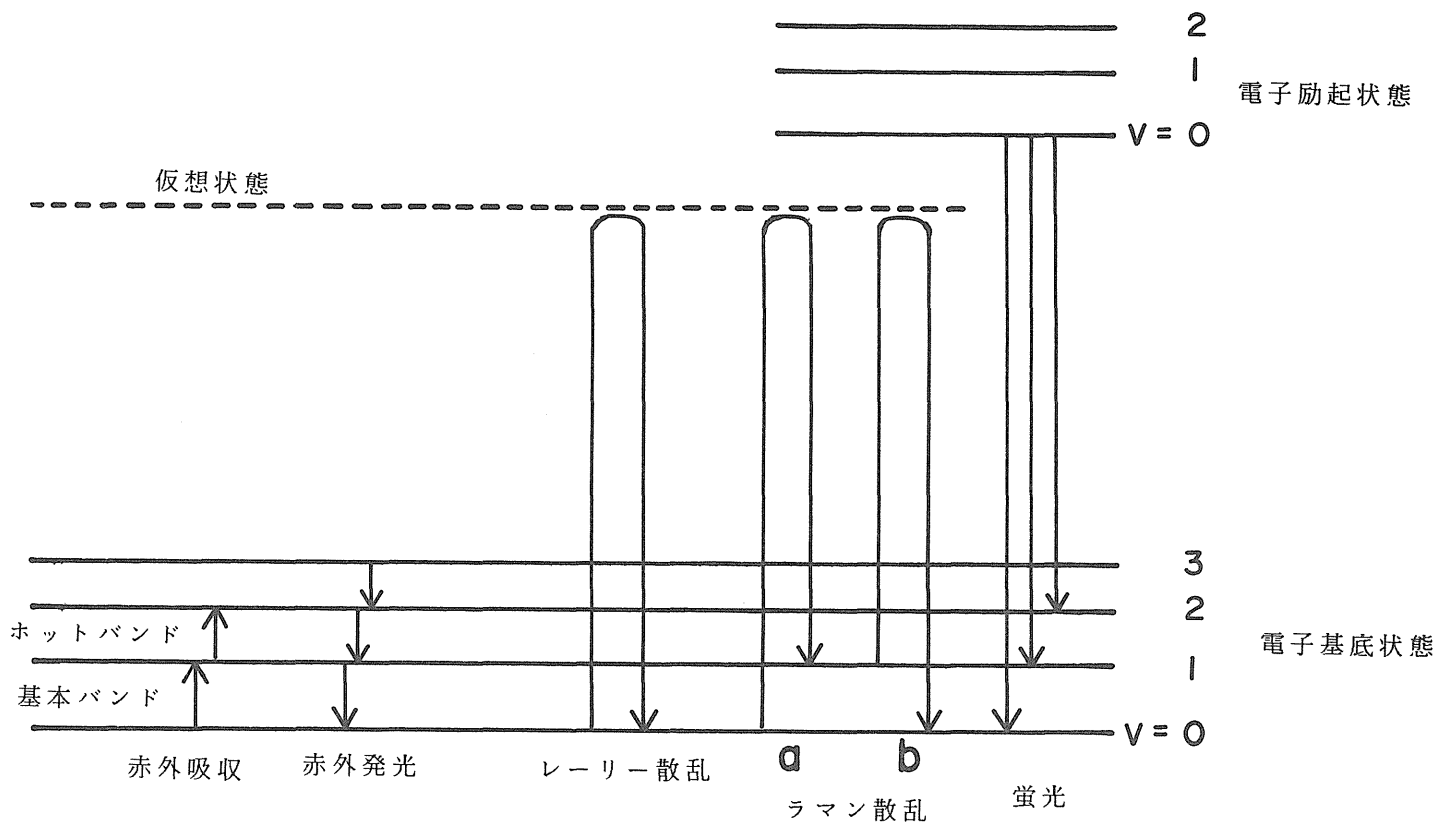


図3 エネルギー準位と遷移の関係
a はストークスバンド, b はアンチストークスバンド

ラマン分光とはラマン散乱スペクトルを測定する方法である。分子にレーザー光のように強い電磁波を当てると、当てた電磁波と同じ波長の光（レーリー散乱）のほかに波長の少しずれた電磁波が散乱されて出てくる。これがラマン散乱光であり、その強度はレーリー散乱光の $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 程度に微弱である。レーリー散乱光とラマン散乱光の波長（あるいは波数）の差が振動準位間のエネルギーの差に等しい。ラマン散乱は電磁波と分子の二次の相互作用の結果であり、その遷移の機構は分子の分極率の変化を伴う。すなわち分極率の変化があるような振動モードがラマンスペクトルとして現れる。分極 (P) とは外部から加えた電場 (E) の刺激に応じる分子内の電荷の偏りであり、分極率 (α) は電場 E に対してどの方向の分極 P がどの程度に誘起されるかを示すテンソル量で、

$$P = \alpha E \quad (7)$$

の関係で結ばれる。振動により電荷分布の空間的な広がりが増えるモードがラマンスペクトルとして強く観測される。例えばベンゼン分子の C—C 結合が同時に全部伸びる振動 (Ring breathing, 呼吸振動) は赤外不活性であるがラマン活性である。本稿では赤外スペクトルとそれを測定する分光法、特にフーリエ変換分光法について解説する。振動分光の理論については古典的な名著¹⁾と現在入手しやすい日本語の解説²⁾とをあげておく。ラマン分光法については基礎的な解説³⁾と専門的なレベルの解説⁴⁾がある。

2. フーリエ変換 (FT) 分光法について

分光測定とは電磁波の振動数 ν あるいは波長 λ (赤外領域では単位長さの中の波の数すなわち波数 $\tilde{\nu} = 1/\lambda$) の関数としての強度パターン $I(\tilde{\nu})$, すなわちスペクトルを測定することである。分散型の分光ではプリズムあるいは回折格子のような分散素子で分散させた波長成分を検出する (図 4)。

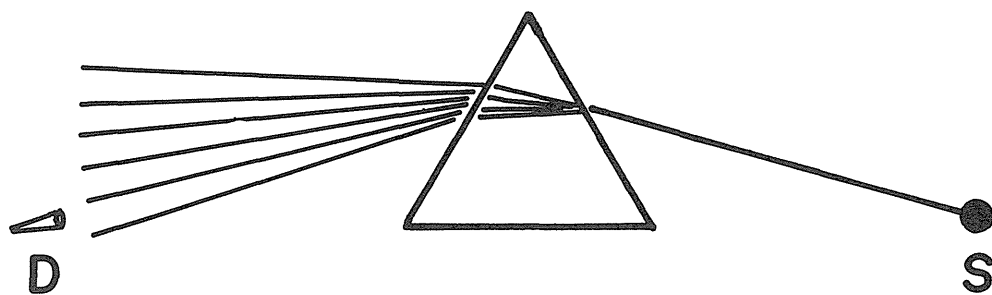


図 4 分散型分光法の概念図

D: 検出器 分散素子 { プリズム S: 光源
 回折格子

分散型分光では分散（分解能）を高めるほど、検出器の受ける光量が減少する。波長の走査（スキャン）は分散素子を回転させることによって行う。従来の分散型赤外分光器では全領域 ($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$) の測定に数分以上かかった。

一方、干渉型分光では光を2つに分割して光路差 x をつけた後に再び合成した光を測定する (図 5)。

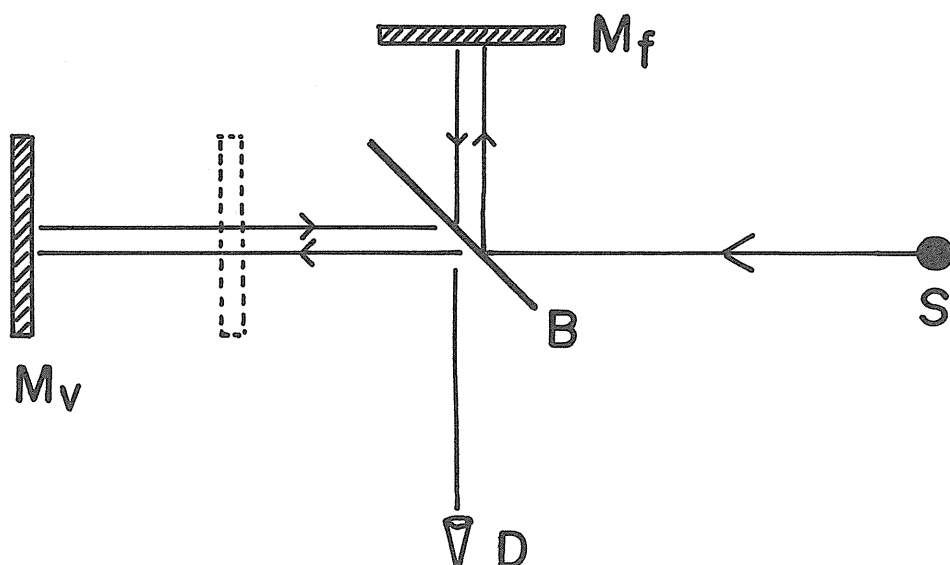


図 5 干渉型分光法の概念図

M_f : 固定鏡 M_v : 可動鏡 B : ビームスプリッター S : 光源 D : 検出器

2-1 FT 分光法の原理

微弱光の測定法として考案されたのが干渉分光法である。いま光源 S から発した 1000 cm^{-1} (1 cm の中に 1000 個の波, すなわち波長は $1/1000\text{ cm}$) の赤外光が平行光線となってビームスプリッターに来たとする。半分の光は反射して固定鏡の方へ行き, 半分の光は透過して可動鏡の方に行く。それぞれの鏡で反射された光はもとの道を戻って再びビームスプリッターで出会う。2分されたそれぞれの光が反射と透過をするが, そのうち検出器の方に来た光を考える。固定鏡の方に行った光と可動鏡の方に行った光の光路の差が波長 0.001 cm の整数倍の場合には, 波の山と山, 谷と谷が重なり強め合った光が検出器に入る。可動鏡の位置が少し動いて光路差が波長の半整数倍になると山と谷の関係で互いに打ち消し合った結果, 検出器には 1000 cm^{-1} の光は来ないことになる。

このようにして可動鏡を連続的に動かしたときの検出器の感じる光の強度を光路差 x の関数として示したものが図 6-a である。これは x の余弦関数である。次に波数 500 cm^{-1} を考える。これは波長が 1000 cm^{-1} の 2 倍であるから, 光路差 x に対する光の強弱パターンは 1000 cm^{-1} のときの 2 倍の周期になる (図 6-b)。以下同様にすべての波長の光に対してこれらの余弦関数を加え合わせたものが図 6-c である。この光路差 x の関数としての強度パターンをインターフェログラム $I(x)$ という。光を波長によって分離せずにすべて

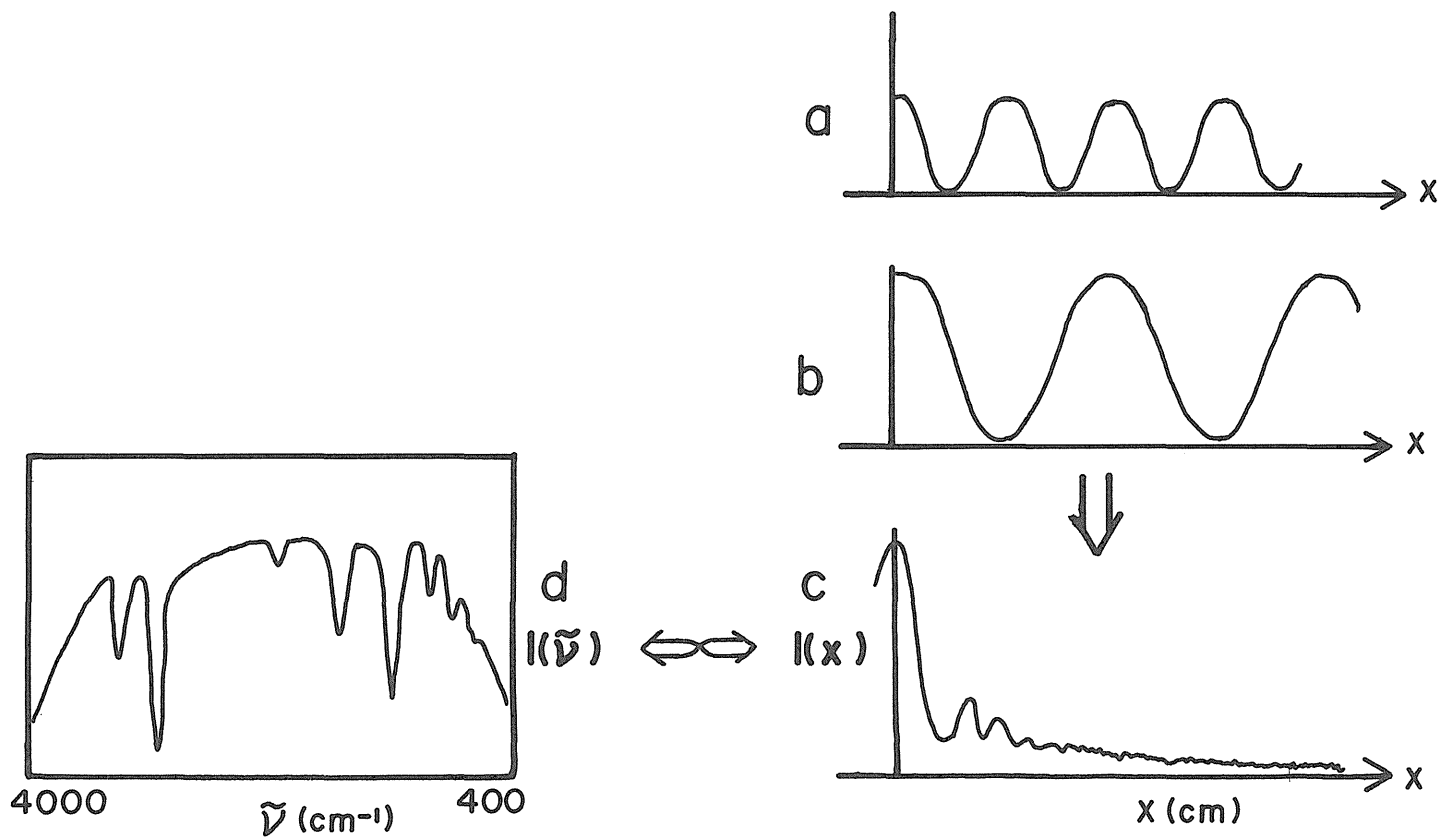


図 6 スペクトルとインターフェログラムの関係

a: 波数 1000 cm^{-1} の干渉パターン(インターフェログラム), b: 波数 500 cm^{-1} の干渉パターン,
c: すべての波数の赤外線を重ね合わせたインターフェログラム, d: c のインターフェログラム
をフーリエ変換したスペクトル.

を受光している。図5のような構成の干渉計をマイケルソン型干渉計という。試料は光源と検出器の間の適当な所へ置けばよい。

さてわれわれの欲しいのは波数の関数としてのスペクトル $I(\tilde{\nu})$ (図6-d)である。インターフェログラム $I(x)$ をいくら眺めていても分子に関する情報は得られない。ところが幸いなことに $I(\tilde{\nu})$ と $I(x)$ は次のようなフーリエ変換 (FT) の関係で結ばれている。

$$I(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \exp(2\pi i \tilde{\nu} x) dx \quad (8)$$

実際の分光器では赤外光を測定する干渉計の中に He-Ne レーザーを組み込んでおき、レーザー光による一定間隔の精密な干渉パターンを発生させる。これを一種の物差しにして一定間隔の位置で $I(x)$ を測定 (サンプリング) する。したがって、(8) 式の積分 \int は一定数のデータの総和 Σ に置き換えられる。この演算を手計算で行うことはできるが、これは当然コンピューターの仕事となるわけである。コンピューターにふさわしい演算アルゴリズムが高速フーリエ変換 (FFT) として確立している。

2-2 FT 分光法の特徴

FT 分光では以下の理由により、高速・高感度で高精度のスペクトルを測定することができる。

- 1) 時間効率の利点：多重度の利得ともいう。分散型分光では、ある時点において検出している光は分散素子で分けた特定の波長成分である。その他のすべての光は情報としては捨てていることになる。分解を上げるほど検出器に入る光の強度は弱くなる。一方、FT 分光ではすべての光を同時に観測している。スペクトルの測定点の数を m とし、測定時間を T とすると、分散型の場合の信号／雑音 (S/N) 比は $\sqrt{T/m}$ である。FT 分光の場合は \sqrt{T} 、実際上では積算回数の平方根に比例することになる。
- 2) 光量利用率の利点：分散型の分光では、光源からの光を細いスリットの像として分散素子や検出器に導入しなければならない。検出器への光量を増すための要素としてスリットの高さや幅があるが、これらとコリメーター鏡の焦点距離や回折格子の角分散などの間に一定の関連があり、検出器に入る光量には制限がある。それに比べ FT 分光では大きなアパーチャー (入射孔) と大きな立体角で取り出した光束を利用できる。光量利用効率は分散型に比べ約 200 倍と見積もられている。
- 3) 高い波数精度：前述のように、可動鏡の移動距離は発振周波数の安定した He-Ne レーザーの干渉パターンをもとに測定しているのでスペクトルの横軸 (波数) 精度は 7 桁以上である。これは積算や別試料の測定において横軸の経時変化がないことを保証しており、差スペクトルや定量性を問題にするとときに重要な要素となる。

2-3 FT 分光法の留意点

FT 分光法にはスペクトルを得るための数学的な演算や干渉計の特性に応じてスペクトルの質を決めるいくつかの因子があり、測定に際して留意すべき点となる。

- 1) 波数分解：アパーチャーを大きくし過ぎると、中心を通ってきた光と端を通ってきた同じ波長の光で、干渉計を通過した後のパターンがずれてしまう。特に可動鏡を大きく移

動する高分解測定ではアパーチャーを最適に設定する必要がある。アパーチャーの最適直径 d は次式で与えられている。

$$d = 2f(\Delta \tilde{\nu} / \tilde{\nu}_{\max})^{1/2} \quad (9)$$

ここに、 f はコリメーターの焦点距離、 $\Delta \tilde{\nu}$ は分解、 $\tilde{\nu}_{\max}$ は測定最大波数である。

2) 測定領域：インターフェログラムは一定間隔でサンプリングしたデジタル量である。どの程度短い波長領域までスペクトルとして得られるかは、どの程度まで短い周期で変動する干渉パターンが認識できるかに依存している。インターフェログラムのサンプリング点は He-Ne レーザーの干渉縞を物差しとして決定している。He-Ne レーザーの真空中の波長は 632.99 nm ($15,798 \text{ cm}^{-1}$) である。

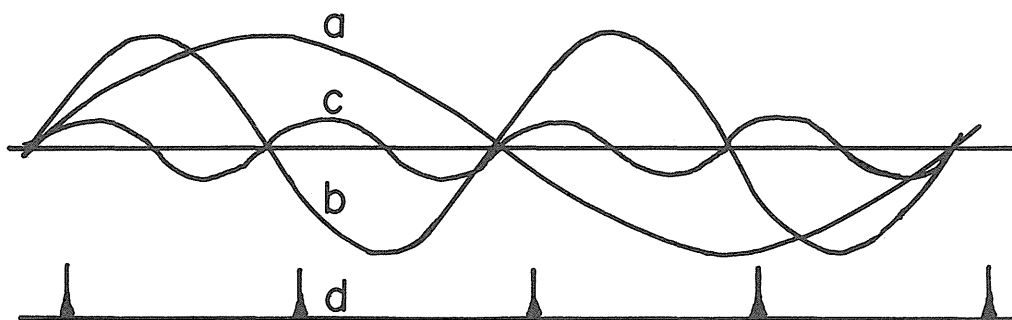


図 7 サンプリング間隔と測定波長

He-Ne レーザーの干渉パターン（インターフェログラム）を基準にしたサンプリング点、 d の間隔で見ると a と b の波の波長は決定できるが、 c の波の波長は決められない。すなわち波の波長を決定するためには波長の $1/2$ より狭い間隔での観測が必要である。

図 7 で分かるように $1/2$ 波長ごとにサンプリングすれば、 $15,798 \text{ cm}^{-1}$ までの光を測定できることになる。2 倍粗い 1 波長ごとのサンプリングでは $7,899 \text{ cm}^{-1}$ までの光を測定できる。

FT 分光では、波長領域に依存した光源、ビームスプリッター、試料容器の窓材、および検出器などの適切な選択により遠赤外線から紫外線までの広い範囲の電磁波を対象とすることができる。これをまとめて図 8 に示した。

3) アポダイゼーション：式 (8) は x の無限大に対して定義されているが、実際にはこれは不可能である。有限の光路差で測定が打ち切られる。これは無限大までのインターフェログラムに図 9-a のような箱型の関数をかけたことと同じである。この有限の光路差までをフーリエ変換すると線となるべきスペクトルが図 9 の右側に示したような形状になる。箱型関数のように急に打ち切られる関数ではなく、最大光路差の所に滑らかに減衰する様々な関数が考えられている。これをアポダイゼーション関数という。箱型のアポダイゼーション関数ではスペクトルの線幅は狭くなるが、中央ピークの左右が大きく波打ち、隣接して弱いスペクトル線があった場合に負の方への波打ち（リップル）に消されてしまいかねない。三角形のアポダイゼーション関数ではリップルは少ないが、線幅が広がる。様々なアポダイゼーション関数が考案されており、得たいスペクトルの質に合せて適宜選択す

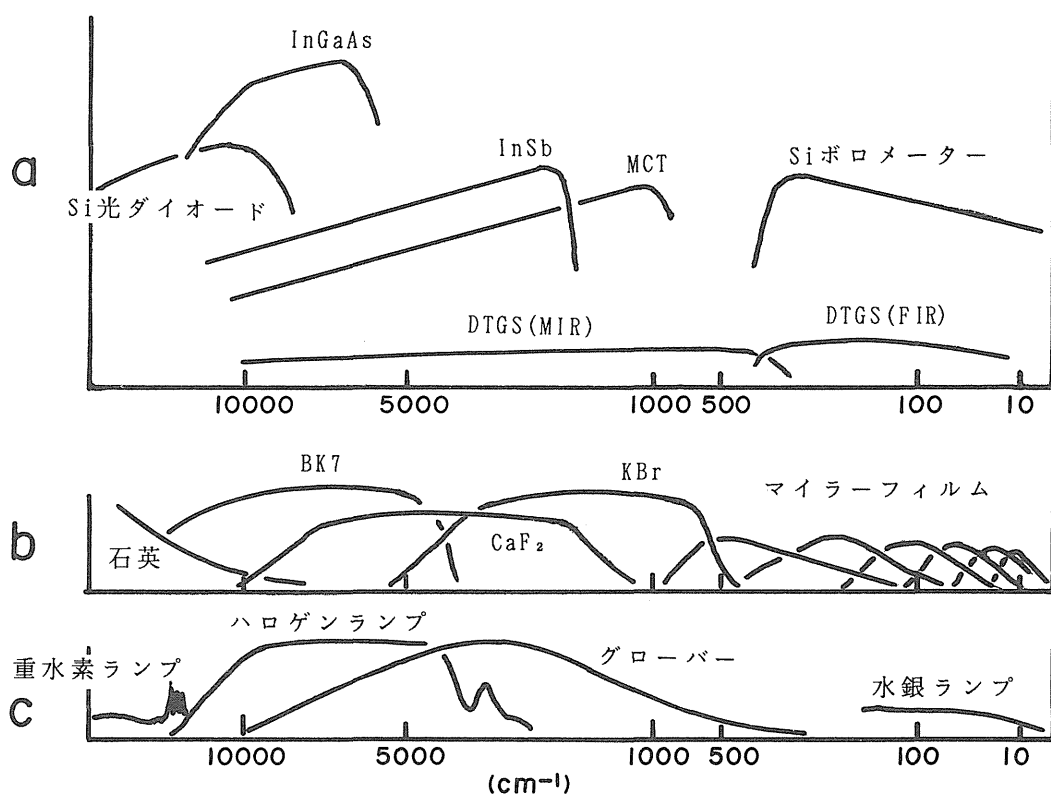


図 8 FT 分光構成部品の組み合わせ
a: 検出器, b: ビームスプリッター, c: 光源

る必要がある。

4) ダイナミックレンジ: 信号として扱える最大の数値をダイナミックレンジという。検出器のアナログ信号は増幅され、A/D 変換器でデジタル量にされた後にコンピュータに取り込まれる。可動鏡を 1 回スキャンすれば基本的にはすべての情報を測定したことになる。しかし、当然ランダムな雑音があるので積算してスキャンすることになる。積算の効果があるためには計測の(縦軸の)最小量より雑音レベルが大きくなければならない。一方、インターフェログラムは原点(光路差ゼロ)の所で最大になり、原点から離れた所で小さくなるが、スペクトルの情報はインターフェログラムのすべての点に同等に入っている。スペクトルの情報を再現するためには、インターフェログラムの縦軸も十分な量を持たなければならない。スペクトルの横軸の要素を m とするとき、インターフェログラムのダイナミックレンジはスペクトルのダイナミックレンジの \sqrt{m} 倍であることが必要である。例えば、 $3500 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲を 0.5 cm^{-1} の分解で測定し $[m = (3500 - 400) / 0.5 =$

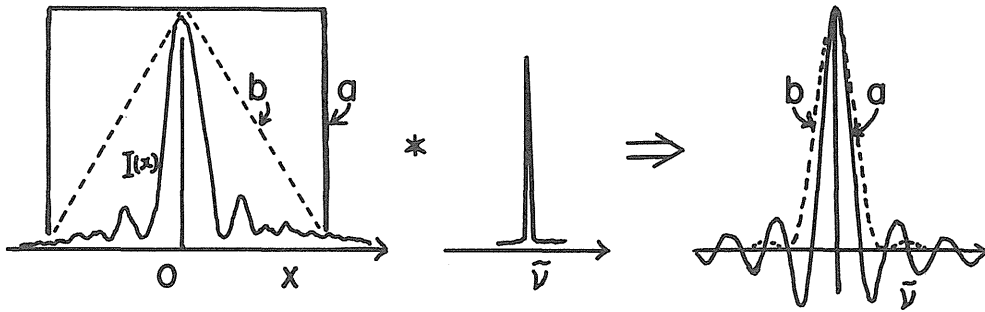


図9 アポダイゼーション関数とスペクトル線形

左：インターフェログラムとアポダイゼーション関数（a：矩形，b：三角形）
 中：真のスペクトル，右： x の無限大までの測定をすべきところをaおよびbの打ち切りをしたときに得られる（測定）スペクトル。

6200]，縦軸を0.2%の精度で得たい場合には， $(100/0.2) * \sqrt{6200} = 39370$ ，すなわち，16ビットのA/D変換器が必要である。

5) スペクトルの折返し：回折格子では異なる次数の回折光が混ざる。これを除去するために，さらに前置プリズムや回折格子，あるいは光学フィルターを用いたりする。干渉法でも類似の現象が起こる。図7に示したように，インターフェログラムのサンプリングはHe-Neレーザーの干渉パターンを基準にした一定間隔の点で行う。サンプリング間隔の2倍の波長($\tilde{\nu}_{\max}$)より波長の短い光は $\tilde{\nu}_{\max}$ までの光と区別できず，図10に示したように折重なってくる。この可能性のあるときには，適当な光学フィルターで不要な光が検出器に入らないようにする必要がある。

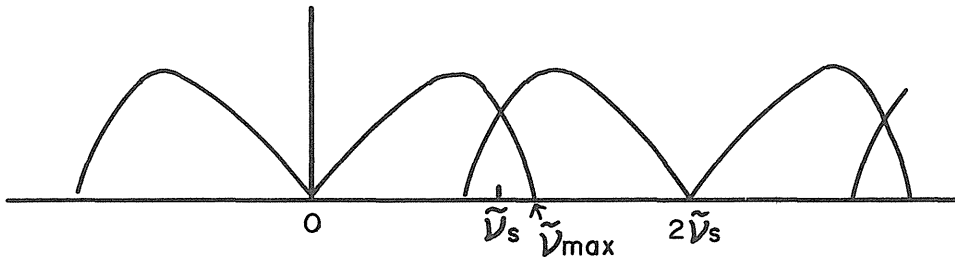


図10 スペクトルの折返し

$\tilde{\nu}_{\max}$ の最大波数を含むインターフェログラムを Δx の間隔($\tilde{\nu}_s = 1/2 \Delta x$)でサンプリングしてフーリエ変換したときのスペクトル。スペクトルの折り返しによる重なりを避けるためには $\tilde{\nu}_s > \tilde{\nu}_{\max}$ となる必要がある。すなわち Δx を最大波数の半分以下にしなければならない。

インターフェログラムを測定して，それをフーリエ交換してスペクトルを得る過程における様々の要素の間の関連を図11に示した。実線は強い相関を，破線で結ばれた間にも相関がある。通常の測定では一般的な値に設定されており，意識しないでもすむが，特別の

測定を行う場合には使用者が最適に設定する必要がある。フーリエ変換分光法についての参考文献としていくつかをあげておく⁵⁾⁻⁷⁾。

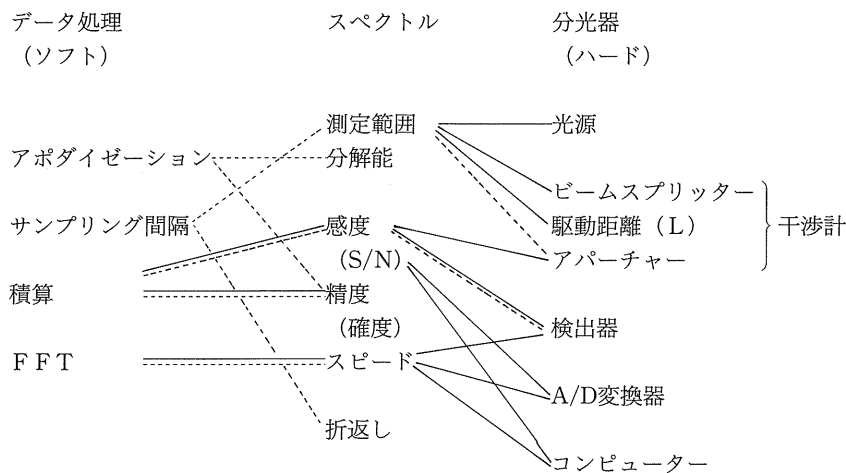


図 11 F T 分光におけるパラメーター間の関連

3. 分析装置としての FTIR

3-1 未知分子の同定を行うには

ミクロの物質を研究するためには精密で信頼性の高い実験を行う必要があり、装置はその限界の性能を追及して発展している。分光研究ではエネルギー分解能、時間分解能、および空間分解能の限界を克服する実験装置の開発とともに、分子の微細で動的な性質が様々な側面から追及されている。

一方、分析は未知物質（分子）の同定あるいは既知物質の定量を目的として行う。前者を実行するためには図 12 に示したような研究手法を一部ないしはすべてを組み合わせで行う。まず被測定試料の様態と知りたい情報に合せて最善の実験手法を選択して測定を行う。測定で得られる結果の情報の質や限界を十分吟味する必要がある。従来の研究や経験に基づきデータから抽出できる情報を整理する。必要ならばデータベースあるいは参考文献から関連物質の情報を検索し、比較検討する。理論モデルをたてて計算によるシミュレーションが予測や同定に役立つことがある。未知物質の同定だけでなく、同定した物質に固有の、あるいは他の物質と共通の、性質あるいは概念を導きだすことが研究の目的であり、そのときには理論的な取り扱いが特に重要である。

3-2 分析装置の性能評価について

分析装置の持つべき質については以下のような項目が考えられる。フーリエ変換赤外 (FTIR) 分光の現状を含めて要点を記す。

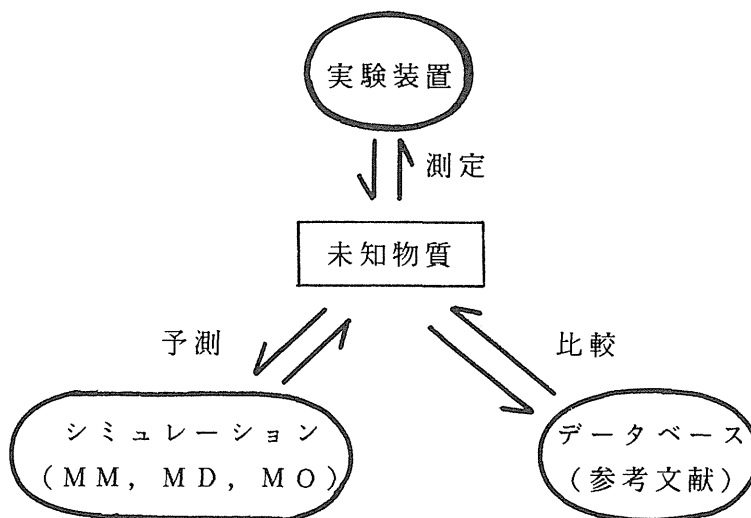


図 12 未知物質の同定

- 1) 高速性・迅速性：干渉計のスキャン速度，および検出器あるいは A/D 変換器の応答速度に依存している．もちろん波数分解の設定に依存して可動鏡の移動距離が変わり，したがって 1 スキャンに要する時間も変化する．GC/IR (後述) などでは波数分解 16 cm^{-1} で 80 スキャン/秒程度が必要であり，実際可能となっている．フーリエ変換のための専用のプロセッサーを組み込んでいる場合がある．
- 2) 測定可能範囲：光源，ビームスプリッター，および検出器の組み合わせで数 cm^{-1} の遠赤外線から 50000 cm^{-1} (200 nm) の紫外線までが測定可能である．この意味でフーリエ変換赤外分光は赤外分光から波長を問わない分光法に発展したといえる．
- 3) 微量・微小試料測定の可能性：微量・微小試料の赤外分光測定は顕微法によってなされる．空間的な分解は回折限界としての約 $10\mu\text{m}$ である．赤外顕微分光の項で述べるように数十 pg の微量試料の測定がなされている．気体状の希薄試料は多重反射のセル中で長光路を実現することにより測定する．Tuazon らは 900 m の光路長のセルに封入した空气中に 20 ppb のレベルで存在する硝酸を検出した⁸⁾．
- 4) 確度・精度・定量性・再現性：分析や解析にとってこれらの項目はそのデータの質に直接関わるものである．先に述べた FT 分光の様々な利得により高品質のスペクトルが測定できる．市販の分光器には目的や価格により様々な仕様がある．すべての項目が同一の機器で実現されているわけではないが，それぞれの項目についての現在での最高性能を調べてみると次のようになる；横軸（波数）の精度や確度はインターフェログラムのサンプリングに用いる He-Ne レーザーの安定度，モード安定性および zero crossing の間の補間の精度に依存している．波数の確度： 5×10^{-7} 以上，波数の相対精度： 0.5×10^{-7} が実現さ

れている。縦軸(信号強度, S/N 比)の精度は検出器の感度, 信号強度に対する直線性と A/D 変換器のビット数に依存している。中型の分光器でも透過率精度 $\pm 0.05\%$, S/N 比 7000/1 以上の性能は出ているようである。

5) 同定・データ解析・検索能力: 生の実験データそのものだけでは解析に使えないことも多い。成分分析, 特定の座標(時間, 測定点, 濃度)に関する表示などに変換する必要がある。異なる市販分光器によるデータを処理解析できるコンピューターソフトが開発され, 市販されている。また様々なデータベースとの比較解析がコンピューター上でオンラインでできれば未知物質の同定あるいは定量のスピードと確実性が上昇する。IR 分光においては, 例えば Sadler library に約 13 万のスペクトルが登録されており, オンラインの検索もできるようになっている。

6) 多様な試料への対応能力: 赤外分光では試料は気体・液体・固体のどのような様態であってもそれぞれに適切な測定手段がある。あらゆる試料条件に対応できる点ではすべての分光分析法のなかで赤外分光法が最も柔軟性と多様性をそなえていると思われる。

7) 試料の非破壊性・回収性: 測定のために試料に特別の処理をすることによって, 本来の性質が変化してしまう可能性がある。なるべく自然状態のままで測定するのが望ましく, 赤外分光はこの面でも優れている。貴重で微量しかない試料を様々な側面から分析する必要があることがある。測定によって試料に損傷を与えずに回収できる手段があることが赤外分光の特徴でもある。

8) 他の装置との結合性: 試料を複数の手段で測定すれば情報量が当然増加し同定の誤りの可能性も減少する。このとき同時刻で同一条件下で測定するのが望ましい。赤外分光ではガスクロマトグラフィー, 液体クロマトグラフィーなどの分離分析法との結合, 質量分析計との結合などが可能となっており, 成果を上げている。

9) 装置の自動化・軽量性・保守管理性・値段: 生産ラインでの制御・監視に分光測定が活躍している。装置の自動運転が必須となる場合があり, 場合によると苛酷な条件下で安定に運転できるかどうかが実用上重要となる。赤外分光の光学部品は湿気や機械的な衝撃に弱いがこの面でも改良がなされてきた。

以上述べたように赤外分光法は, 分子の静的構造あるいは動的挙動を探究する道具として必須のものであるだけでなく, 分析手段としての応用性も高い。化学実験室の分析機器としてだけでなく, 鉱物・半導体などの工業現場, 生物学的な研究にも使われている。電磁波を検出する手法としての利点は被測定試料が必ずしも手元にある必要がなく, 遠隔測定(リモートセンシング)が可能であることである。大気環境の測定だけでなく, 宇宙空間の彼方からやってくる赤外光を検出して分子の分布や反応を観測することにより, 宇宙における物質の生成流転を解明する研究が活発に行われつつある。

未知試料をどのような測定法で扱ったら良いかの一例を図 13 に示した。

4. FT 分光による各種測定法

以下に放送大学の分光センターに現在設置されている分光器の性能(高分解, 光音響, FT-ラマン, 顕微法はラマン分光において実現)と将来への拡張(時間分解, 相関分光,

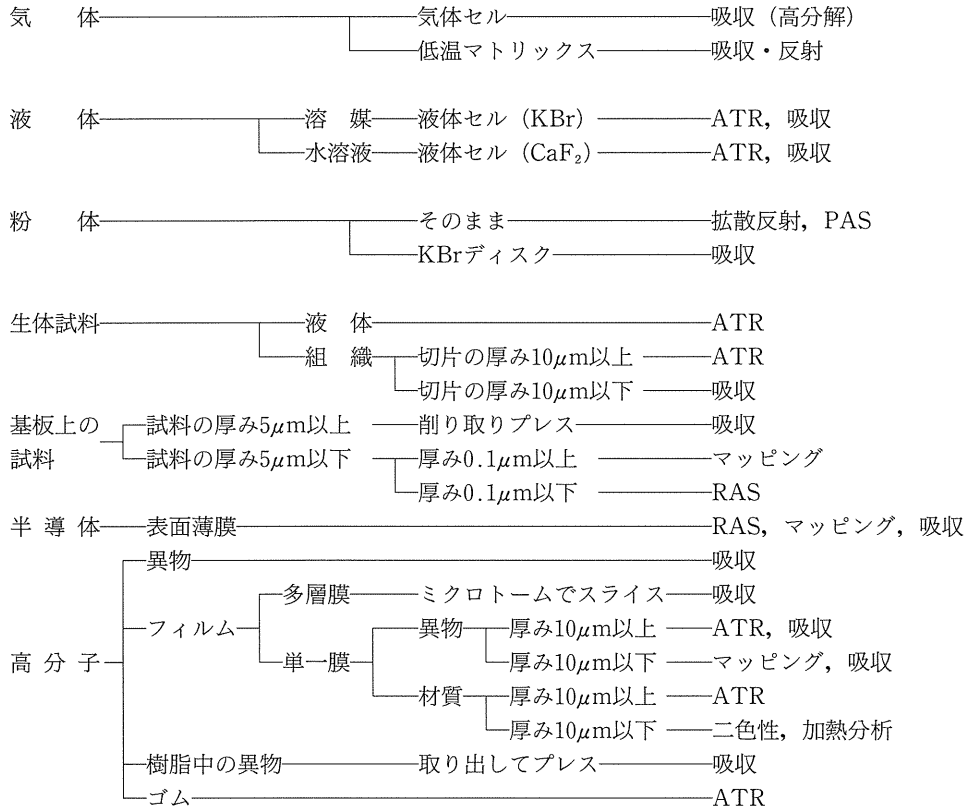


図 13 未知物質の測定法

分離分析との結合)に関連する項目について、測定法の原理と特徴、性能、および応用例をあげて簡単な解説を試みる。

4-1 高分解分光

原理と特徴：高分解分光はガス状態にある分子の精密な情報を得るには必須である。赤外領域の高分解測定の有効な方法はダイオードレーザーを用いることである。この場合の波数分解は 0.000003 cm^{-1} 、 100 kHz ほどであり装置に依存しないスペクトル分解が得られること、セル内での多重反射が容易であること、光源変調に加え、Zeeman 変調、放電変調、速度変調など測定試料に各種の変調をほどこし位相検波できるため非常に感度の高い測定法になっており、微量にしか生成しないラジカルやイオンの検出に威力を発揮している。しかし、現状では1個のダイオードで発振する波数領域は約 100 cm^{-1} 程度であり、しかもその範囲内で連続的に発振する1つのモードの範囲は $1\sim 3\text{ cm}^{-1}$ であることが多く、

しかも多モードが同時に発振して分離が不可能な場合さえある。

干渉計を用いるフーリエ分光法ではダイオードレーザー程の波数分解はないが、連続的に広い波数範囲を測定できる利点がある。波数 $\tilde{\nu}_1$ と $\tilde{\nu}_2$ の波が重なった波は

$$\begin{aligned} \cos(2\pi\tilde{\nu}_1x) + \cos(2\pi\tilde{\nu}_2x) \\ = 2\cos[2\pi x(\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2)/2] \cos[2\pi x(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)/2] \end{aligned} \quad (10)$$

となる(図14)。波数 $(\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2)/2$ の細かな波が $(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)/2$ の周期で繰り返している波となっている。この合成波をもとの波に分解し直すためには、 $(\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2)/2$ より細かい間隔(Nyquist のサンプリング定理)で、 $(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)/2$ の逆数(長周期の波の波長)の半分以上の長さの距離にわたってサンプリングする必要がある。すなわち、光路差 $(2L)$ の測定で達成されるスペクトルの分解は、

$$\Delta\tilde{\nu} (= \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2) = 1/(2L) \quad (11)$$

である。

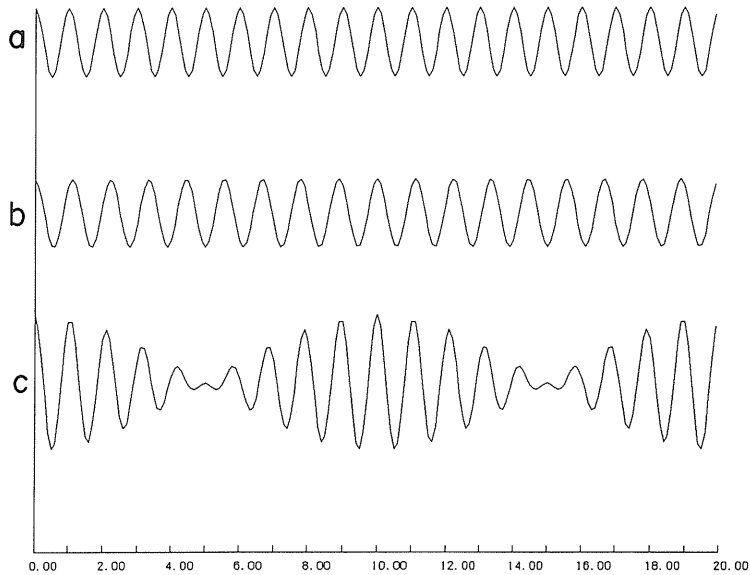


図 14 分解能と可動鏡の移動距離の関係

a の波の波長は、b の波の波長の 9 割である (a の波 10 個で b の波 9 個)。c は、a と b の重なりでできるパターン。加算的な効果と打消しの効果によるビートが見られる。c のパターンから a と b を区別して取り出すためにはビートが 1 周期するまで観測する必要がある。

一方、回折格子で光を分散したときの分解を考える(図15参照)。反射の次数を n 、格子上の刻線数を m としたときの分解は $\Delta\tilde{\nu} = \nu/nm$ である。格子の隣接する溝の間隔を d とし、格子の法線に対して角度 θ で入・反射する光は回折の公式、 $n\lambda = 2d\sin\theta$ を用いて先の式を書き直すと、

$$\Delta\tilde{\nu} = 1/(2D) \quad (12)$$

となる。光路差が数メートルの干渉計はそれだけ大きな回折格子を用いていることと同じである。

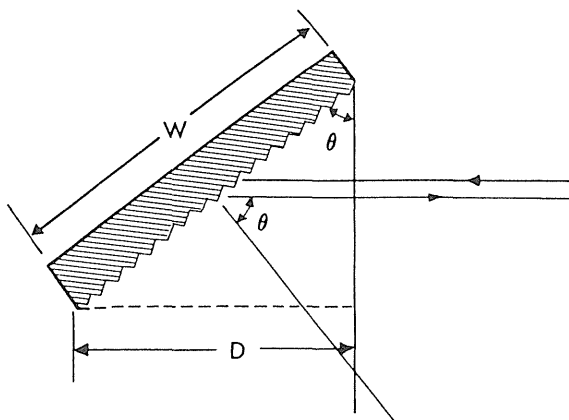


図 15 リトロマウントの回折格子

性能：現在，光路差 5 メートルの FT 分光器が市販されている．(11)式によればスペクトルの分解は 0.002 cm^{-1} である．これは中程度の分子の $10\mu\text{m}$ 近傍でのドップラー幅より狭く，分子線装置などで線幅を特別に狭くしたスペクトルを測定する必要がない限り，分解能に関しては装置的な限界はなくなっているといえる．

応用例：高分解であることは検出感度が高くなるだけでなく，従来の測定では強いスペクトル線に重なって検知できなかったものが，スペクトルの間にあるわずかな窓を通して微量に存在する成分のスペクトルを分離して観測できるようになったことを意味する．図 16 は HCN ガス中に存在するファンデルワールス二量体： $\text{HCN}\cdots\text{HCN}$ の ν_2 バンド（C-H 伸縮）のスペクトルである．光路長 64 m の多重反射セルに HCN ガスを 1 Torr 程度封入し，207 K に冷やし，干渉計の分解を 0.005 cm^{-1} に設定し，窒素冷却の InSb 検出器で測定したものである．回転線の帰属からいくつかの分子定数を決定するとともに，線幅（FWHM： 0.001 cm^{-1} ）から振動励起状態の寿命は $1.7\times 10^{-9}\text{ s}$ と決定した⁹⁾．従来はもっぱらダイオードレーザーでのみ観測されていたラジカルやイオンが FT 分光によっても観測され始めている．Ram と Bernath は水素とリンの混合ガスのマイクロ波放電により中性ラジカル PH の発光スペクトルを¹⁰⁾，Elhanine らは SH_2 の rf アンテナを持つ反応容器内でのプラズマ生成中に SH^- の負イオンを検出した¹¹⁾．これは FT 分光による負イオンの最初の観測例である．Rogers らはキセノンと水素の混合物の中空陰極放電により XeH^+ の発光スペクトルを 0.02 cm^{-1} の分解で測定した¹²⁾．

4-2 FTIR／光音響（PAS）分光法

原理と特徴：試料が赤外光を吸収すると，発光や異性化などの化学反応に使われる以外の大部分のエネルギーは無放射過程により最終的には熱に変換される．その熱は試料周辺の気体を熱する．照射光が断続的に変調されていると試料から放出される熱も同じ周波数で変調される．変調された熱は周辺気体に疎密波，すなわち音波を発生する．この音波を

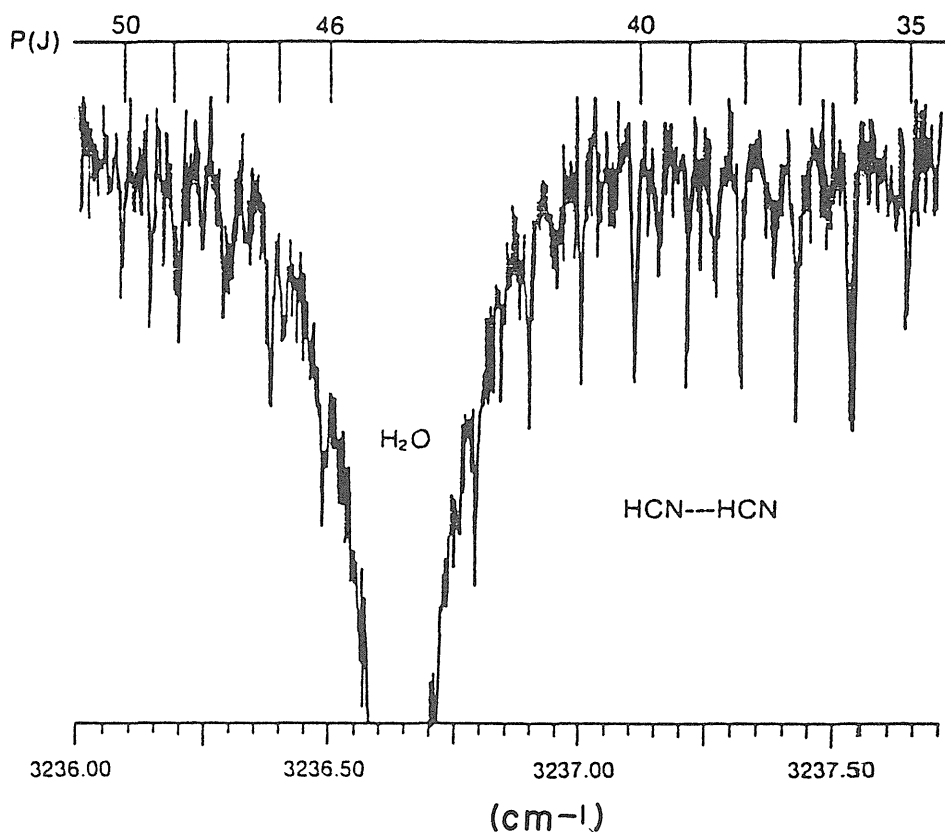


図 16 HCN 二量体の振動回転スペクトル

マイクロホンで検出するのが光音響 (PAS, Photoacoustic spectroscopy) 分光法である。PAS 信号は試料の光学的性質や熱的性質、試料中の音波の伝搬特性などに複雑に依存している。固体試料の PAS 信号については、Rosencwaig と Gersho が 1 次元の熱拡散方程式に基づいた解析を行った¹³⁾。それによると、PAS 信号強度は試料の吸収係数 β の逆数、すなわち光透過の深さ μ_β 、試料厚 l 、試料の熱拡散長 μ_s 、光源の強度 I_0 、変調角周波数 ω に依存し、表 2 のように分類できる。

PAS では測定用セルに入るものであるならばどのような形状でも良い。光散乱や反射、薄膜などで起こる干渉の影響を受けにくい。ただし、周辺環境からの振動や騒音の影響を受けやすく、セル内のデッドボリュームを少なくし、気体(ヘリウムが良いとされている)

表 2 PAS 信号強度のパラメーター依存性

分 類	β, l, μ_s, I_0	ω 依存性
透明試料 ($\mu_\beta > l$)		
(a) $\mu_s > \mu_\beta > l$	β, l に比例	ω^{-1}
(b) $\mu_\beta > \mu_s > l$	β, l に比例	ω^{-1}
(c) $\mu_\beta > l > \mu_s$	β, μ_s に比例	$\omega^{-3/2}$
不透明試料 ($l > \mu_\beta$)		
(d) $\mu_s > l > \mu_\beta$	I_0 に比例, β に無関係	ω^{-1}
(e) $l > \mu_s > \mu_\beta$	I_0 に比例, β に無関係	ω^{-1}
(f) $l > \mu_\beta > \mu_s$	β, μ_s に比例	$\omega^{-3/2}$

の容積をできるだけ小さくする必要がある。 μ_i (試料 (i=s); 気体 (i=g); 試料支持台 (i=b)) が $\omega^{-1/2}$ に比例することにより, PAS 信号強度は ω の関数になっている。すなわち, ω を変えることにより試料の深さ方向の分析 (デプスプロファイル) が可能となる。PAS 信号が飽和しない範囲で ω を変化させることにより, 全反射吸収 (ATR, attenuated total reflection) 法よりやや深い 1~30 μm の情報が得られる。 ω が高いと μ_s を浅くできるが信号強度も弱くなる。 ω を低くすると強度は強くなるが $\mu_s > \mu_\beta$ となり, 信号が飽和して定量性が低下する。

本法は試料の前処理が不必要であること, 非破壊的で試料が回収できるという利点がある。光音響 (PAS) 分光法については澤田による詳しい解説¹⁴⁾がある。

4-3 顕微赤外分光法

原理・特徴: 微量試料あるいは微小部分の分析手法 (表 3) としては X 線マイクロアナライザー (EPMA, Electron probe X-ray microanalyzer) や走査型オージェ電子分光 (SAM, Scanning Auger microanalyzer; AES, Auger electron Spectroscopy), 二次イオン質量分光法 (SIMS, Secondary ion mass spectroscopy) があるが, これらは元素を分析するものであり化学構造に関する情報は間接的にならざるを得ない。

表 3 微小測定法の例

手 法	空間分解	情 報
EPMA	1 μm	元素
SAM	0.1 μm	元素
SIMS	1 μm	元素, 結合種
顕微 Raman	1 μm	骨格結合, 結晶構造, 配向
顕微 IR	10 μm	官能基, 配向

これに対して顕微赤外分光法は微量微小試料測定法として, 次の特徴を持つ。

- 1) 微小部の化合物の同定と 2 次元空間的な分布 (マッピング) を決定できる。

- 2) 官能基の配向や結晶構造が決定できる。
- 3) 電子やイオンを用いないので、試料を帯電させることがなく非破壊的に扱えることは他の赤外分光法と同じ利点である。

性能：市販の顕微赤外アクセサリーでは光学顕微鏡と組み合わされており、顕微鏡下での像に合せて測定位置を決めることができ、また不必要な部分を遮蔽して測定できるようになっている。空間分解としては赤外線の波長で決められる限界としての縦横 5~10 μm 程度の測定が可能となっている。固体あるいはフィルム状試料の場合、ミクロトームで厚さ 10 μm 程度の箔片を切出すことは容易であり、これによって厚さ方向の情報を得ることができ、多層フィルムの分析に威力を発揮している。厚み 0.5 μm , 10 $\mu\text{m}\phi$ 程度の PET フィルムの赤外スペクトルが測定されており、顕微赤外法では数十 pg 程度の極微量試料の測定が可能である。Herres は *Lycoperdon perlatum* という直径 2 μm の菌の球状の孢子 3 個を 20 μm の集光サイズで 3 分間の測定で良好なスペクトルを得た¹⁵⁾。孢子 1 個の質量はわずか 4 pg = 4×10^{-12} g しかない。

市販のアクセサリーでは透過と反射スペクトルが簡単に切り換えて測定できるようになっている。さらに最近、ATR や RAS (高感度反射) と顕微法との組み合わせができる対物鏡が開発され、微小部分の表面分析ができるようになった。

応用例：顕微赤外を用いた官能基のマッピング (イメージング) は Harthcock によって開発され¹⁶⁾、高分子混合物中の組成の不均一性やフィルム中に混入した化学種の同定¹⁷⁾などに成果を上げた。鋼板上の塗膜の異常部¹⁸⁾、シリコンウェーハー上の異物の分析¹⁹⁾等工業製品の品質管理に使われている。血管内壁のコレステロールのイメージング²⁰⁾のような応用もある。石田は液晶配向膜 (ポリイミド) 表面の微小な異物を顕微 ATR で測定し、そのスペクトルの同定から液晶の表示不良の原因がポリアミドであることを確認した²¹⁾。

4-4 FT-Raman

原理・特徴：赤外分光は分子振動に伴う双極子モーメントの変化、すなわち電荷分布の偏りを検出するものであり、ラマン分光は分子振動に伴う分極の変化、すなわち電子雲の広がりの変化を検出するものである。前者では官能基の情報が豊かでありスペクトルは一般に複雑であるのに対し、後者では分子骨格に関する情報が得られスペクトルは比較的単純である。同じ振動分光ではあるがスペクトルが出現する機構が全く異なるため、一方の測定手法で観測不可能なスペクトルが他方では可能である場合がある。水溶液の赤外スペクトルは 1600 cm^{-1} を中心として幅広い強い水の吸収の妨害があるが、ラマンスペクトルではこの心配がないなど、赤外分光とラマン分光は原理的にも分析手法としても互いに相補的な関係にある。

FTIR 分光器と組み合わせたラマン分光法として、FT-Raman 分光法がこの数年実用化し多くの有用なデータが発表されてきた。FT-Raman の励起光源は半導体 Nd:YAG からの CW (連続発振) の近赤外 (NIR) レーザー光 (1.064 μm , 9398.5 cm^{-1}) を励起光源に用いることが多い。検出器には液体窒素温度に冷却した InGaAs が通常用いられるが、Ge

検出器の方が特に 3000 cm^{-1} 近辺で S/N 比の良いスペクトルが得られている。NIR-FT-Raman 分光法の特徴は次のようにまとめられる。

- 1) 可視・紫外レーザーラマン分光法につきものの蛍光による妨害がほとんどなく，光化学反応などによる試料の損傷，分解，異性化などが回避できる。
- 2) 波数精度と確度が高い。
- 3) 高分解のスペクトルが全領域で同時に測定できる。
- 4) 試料の設置，光学系の調整が容易で，測定操作性が良い。

ラマン散乱過程の原理により，その強度は振動数の 4 乗に比例する (ν^4 則) から，ラマン測定には可視・紫外レーザーを用いた方が感度の良い測定ができる。NIR-FR-Raman 分光法ではこの ν^4 則による不利を FT 法の利点である光量利用率と多重度の利得で補強していると言えよう。レーリー光をいかに除去するかはラマン分光法に共通の問題である。分散型の分光器を用いない FT-Raman の分光法では，各種のフィルターを用いることでこれを実現している。狭帯域で光をカットする能力の高いフィルターの開発が低波数スペクトル測定の可能性の鍵となっている。

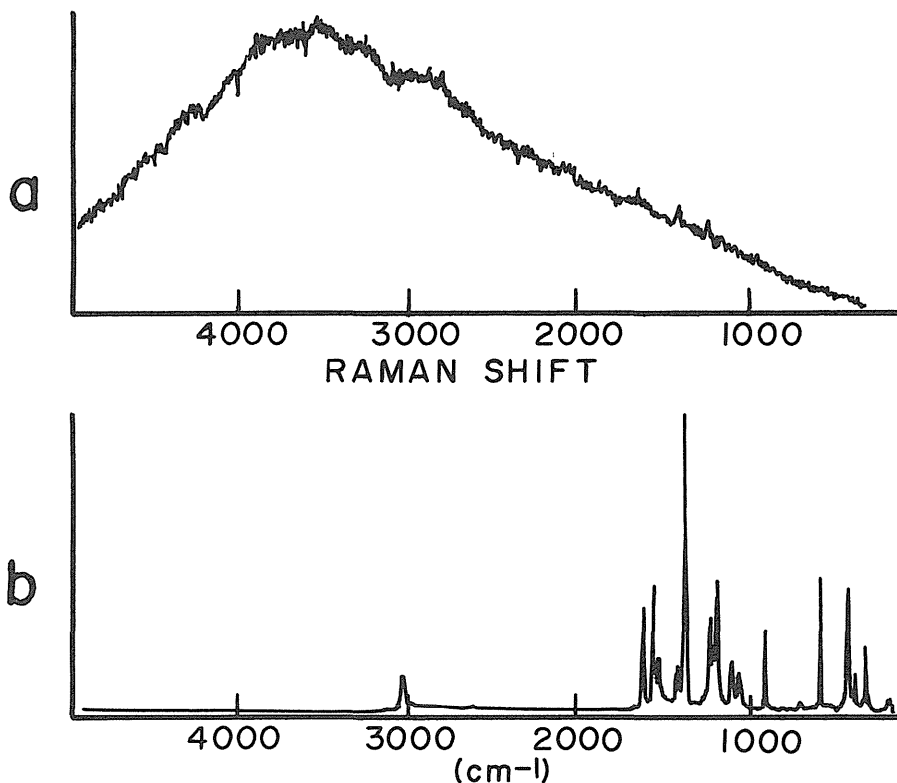


図 17 ラマン分光測定における励起光の効果

ナフタザリンの可視レーザーラマンスペクトル。(a) は蛍光に妨害されてしまうが，近赤外線励起のラマンスペクトル (b) は蛍光の妨害はない。

性能：ラマン散乱光をレーザー光を照射した方向にもどるように集光する後方散乱の光学系を用いると、試料の位置調整がほとんど必要なく、立体角も大きくとれる。光ファイバーでレーザースポットを $2\sim 3\mu\text{m}$ に絞って顕微 FTIR の測定が可能であるという報告がある。市販の NIR-FT-Raman 分光器でレーリー光をカットするために標準仕様としてついているフィルターでは、ラマンバンドとして測定できる低波数限界はおよそ 250 cm^{-1} である。シェブロン(ノッチ)フィルターを用いれば 75 cm^{-1} 程度まで測定可能領域を広げることができる。

応用例：NIR-FT-Raman 分光はあくまでラマン分光法の一部であり、紫外(uv)・可視(vis) レーザーを励起光として用いる手法で対象とする試料は測定可能である。今後は uv/vis レーザーラマン分光法の欠点を補う手法としてだけでなく、固有の応用分野、現象を開拓していくものと思われる。農産物、食品の非破壊分析として近赤外吸収/反射分光法が用いられてきたが、微量分析、精密測定の利点を持つ NIR-FT-Raman 分光法の活用が期待できる。今後は近赤外光に適した光学部品の開発による顕微 FT-Raman 分光法の装置的な発展が期待されている²²⁾。

4-5 時間分解 FTIR 分光

通常の分散型 IR 分光器を用いて全領域を測定するには数分を要する。1960 年代後半に

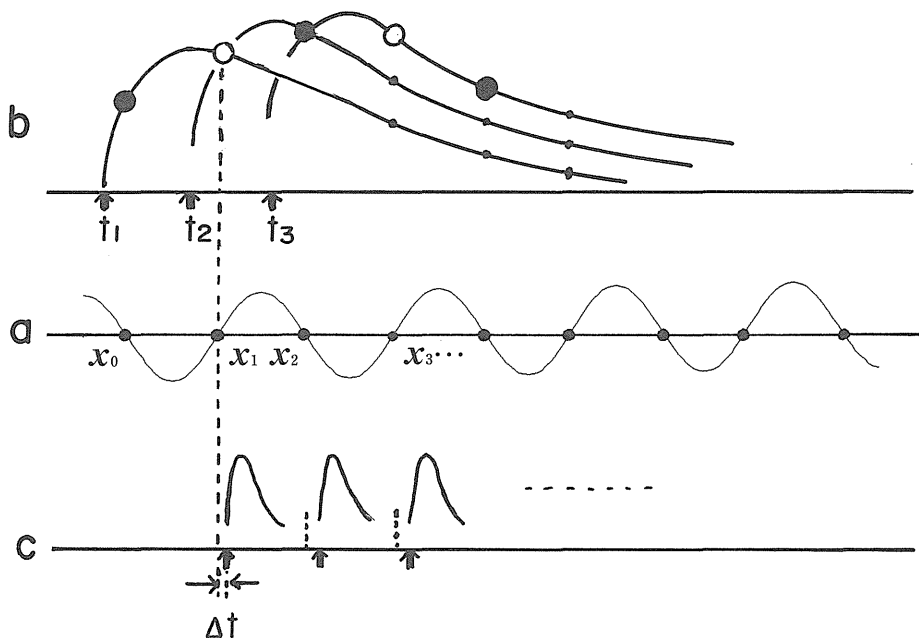


図 18 FTIR における時間分解のサンプリング方式

Pimentel ら²³⁾ はリトロー鏡を高速 (10000 rpm) で回転させ、分解 20 cm^{-1} 、測定スピード $10\text{ cm}^{-1}/\mu\text{s}$ という装置を組み上げたがその後の発展は遅れていた。最近、濱口らはボックスカー積分器、デジタルオシロスコープなどのエレクトロニクス部品的高速高感度の光学検出器の発展を踏まえ、電気的ゲート回路で時間分解する分散型時間分解 IR 分光器を開発し、100 ns のオーダーの時間分解と吸光度変化で約 3×10^{-7} (300 ppb) の検出感度を有する装置を開発し、短寿命分子種の研究に応用している²⁴⁾。

ここでは FTIR における時間分解測定法について概観してみたい。通常の FTIR 測定ではデータ取り込みは He-Ne レーザーの干渉パターンの zero crossing の所で行う (図 18-a)。時間変化のない試料では観測点 x_0, x_1, x_2, \dots で得たインターフェログラムをそのままフーリエ変換すればよい。可動鏡が連続的に動く高速スキャン型の分光器では (数 cm^{-1} の分解で) 1 秒で 50 スキャン程度であるから、そのままでも 20 ms 程度の時間分解の能力がある。

試料に対し、ある時刻 t_1 で外部刺激 (トリガー) を与えたときのスペクトル強度変化が (図 18-b) のようであったとする。そのときの観測点 x_0, x_1, x_2, \dots での強度は時間的に同一のデータではない。同時刻の現象のスペクトルを得るためにはトリガー時刻を t_2, t_3, \dots と順次に変えていって、現象開始点からの遅延時間 Δt が同じになるサンプリング点 (●, ○など) を組み直してインターフェログラムとしなければならない。坂井らはこの方式を $\text{O}_2\text{-N}_2$ 混合物への電子ビーム照射で生じる窒素酸化物の発光スペクトルに応用し $50\mu\text{s}$ 程度の時間分解を得た^{25,26)}。

インターフェログラムの隣接するサンプリングの時間内に現象が終了する場合 (図 18-c) には、データ収集がより容易である。Leone は He-Ne レーザーの干渉信号に同期してエキシマーレーザーを発振させ、その発振から一定時間後に赤外光検出のサンプリングゲートを開けるようにした。このようにして trans-ジクロロエチレンから光解離で生じる振動励起 HCl の赤外発光を $5\mu\text{s}$ 程度の時間分解で測定した²⁷⁾。

高速スキャン方式では可動鏡は常に動いているわけであり、光路差固定点での測定はできない。スキャンスピードに応じた時間分解の限界が生じる。これを克服するためにステップスキャン分光器が開発された。He-Ne レーザー干渉の zero crossing から一定距離だけ離れた位置で可動鏡を停止し、インターフェログラムの測定を行い、その後迅速に次の zero crossing に移動させる。インターフェログラムデータをトランジェントレコーダーで取入れる方式で 50 ns の時間分解を達成した²⁸⁾。一方、可動鏡は連続スキャンを行い、固定鏡を He-Ne レーザー干渉パターンの 1 個分だけ可動鏡と同じ速度でビームスプリッターから離れる方向に動かす。この間光路差は一定となり、その後固定鏡を元の位置に迅速に戻す。この光路差一定に保たれた時間内で高速現象を時間分解測定する。その他の分光部品 (A/D 変換器) は通常のものを使用する方式で $5\mu\text{s}$ の時間分解、 $0.5\mu\text{s}$ のデータ間隔が可能となる分光器も作られた²⁹⁾。

最近、増谷らは Asynchronous 時間分解 FT 分光法を考案した³⁰⁾。この方法では通常の連続スキャン分光器をそのまま用いる。インターフェログラムのサンプリングと繰り返し高速現象のタイミングを同期させる必要はない。時間 τ で繰り返し、 $\Delta\tau$ の遅延時間でゲート回路と低帯域フィルターを通過した信号を通常の FT 分光のように、光路差 x でサンプリ

ングしたインターフェログラムは

$$I(x, \Delta\tau) = \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} [T(\tilde{\nu}, \Delta\tau) I(\tilde{\nu}) \cos 2\pi x \tilde{\nu}] d\tilde{\nu} \quad (13)$$

と表せることを導いた。ここで $T(\tilde{\nu}, \Delta\tau)$ は波数 $\tilde{\nu}$, 遅延時間 $\Delta\tau$ での赤外光の透過率, $I(\nu)$ は試料における光源からの強度分布である。この式にはサンプリングと現象のタイミングを関係づける時間座標は含まれていない。ステップスキャンの項で述べたようにインターフェログラムのサンプリングに同期させて繰り返し高速現象のタイミングをとる必要はなく, 時間スペクトルを測定できる。この手法の時間分解の限界は検出器あるいは A/D 変換器の時定数に依存している。

4-6 二次元相関 IR 分光

レーザーを含む電場, 磁場, あるいは引っ張り, 剪断歪み・音波・圧力などの外部の刺激に対して, 物質は何等かの応答をする。構成分子の全体あるいは一部の官能基の配向と刺激がなくなった後に再配向, 場合によると異性化や化学反応が起こる。このように試料中の動的な過程を解析する手法として赤外スペクトルの相関解析が有力であることが見いだされた³¹⁾。

試料に加えられた正弦波外部刺激 $\sin\omega t$ に対し, スペクトルが位相角 $\beta(\nu)$ だけ遅れて応答し, 次のように変動したとする。

$$\begin{aligned} \Delta A(\tilde{\nu}, t) &= \Delta \hat{A}(\tilde{\nu}) \sin[\omega t + \beta(\tilde{\nu})] \\ &= [\Delta \hat{A}(\tilde{\nu}) \cos\beta(\tilde{\nu})] \sin\omega t + [\Delta \hat{A}(\tilde{\nu}) \sin\beta(\tilde{\nu})] \cos\omega t \\ &= \Delta A'(\tilde{\nu}) \sin\omega t + \Delta A''(\tilde{\nu}) \cos\omega t \end{aligned} \quad (14)$$

$\Delta A'(\tilde{\nu})$ は外部刺激と同位相 (in-phase) で, $\Delta A''(\tilde{\nu})$ は直交位相 (in-quadrature) で応答する部分である。

相関時間 τ だけずらして測定したバンド $\tilde{\nu}_1$ と $\tilde{\nu}_2$ の相互相関関数が次のように定義される。

$$X(\tau) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \Delta A(\tilde{\nu}_1, t) \cdot \Delta A(\tilde{\nu}_2, t + \tau) dt \quad (15)$$

(14) 式を (15) 式に代入して整理すると,

$$X(\tau) = \Phi(\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2) \cos\omega\tau + \Psi(\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2) \sin\omega\tau \quad (16)$$

となる。ここで

$$\Phi(\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2) = [\Delta A'(\tilde{\nu}_1) \Delta A'(\tilde{\nu}_2) + \Delta A''(\tilde{\nu}_1) \Delta A''(\tilde{\nu}_2)] / 2 \quad (17)$$

$$\Psi(\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2) = [\Delta A''(\tilde{\nu}_1) \Delta A'(\tilde{\nu}_2) - \Delta A'(\tilde{\nu}_1) \Delta A''(\tilde{\nu}_2)] / 2 \quad (18)$$

であり, $\Phi(\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2)$ は同時相関 (synchronous correlation) を $\Psi(\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2)$ は異時相関 (asynchronous correlation) の程度を表す情報量である。第一のスペクトルを x 軸に第二のスペクトルを y 軸にとり, Φ あるいは Ψ の値をプロットすることで外部刺激に対するバンド間の相関を解析することができる。

分子振動に伴い双極子モーメントが同じ振動数で変化する。その変化の空間的な方向は分子の試料中で配向あるいは関連する官能基の配向に依存する。二色性分光では直線偏光した赤外光 (垂直あるいは平行偏光) に対する吸収強度の度合いを測定する。この際, 試料になんらかの外部刺激を加えると配向の変化あるいは再配向を反映した二色性の変化が

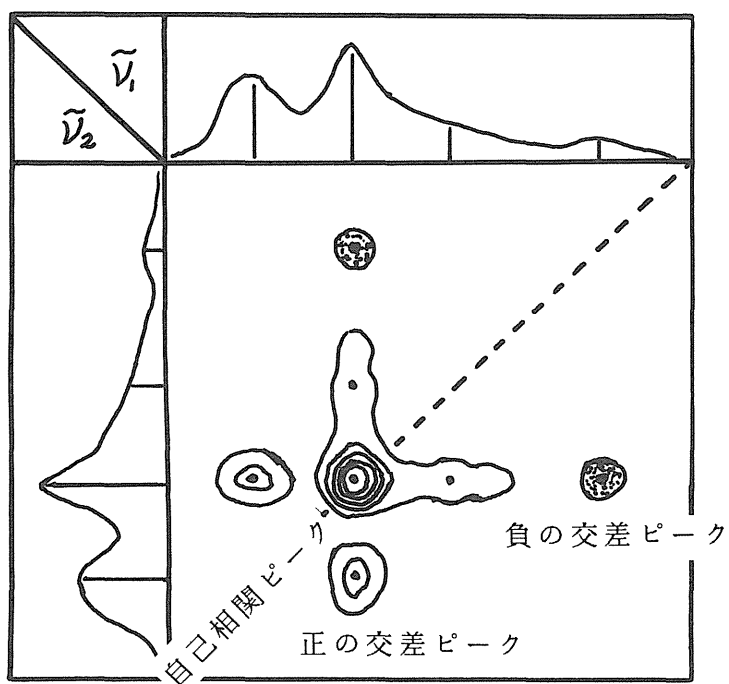


図 19 同時相関スペクトル

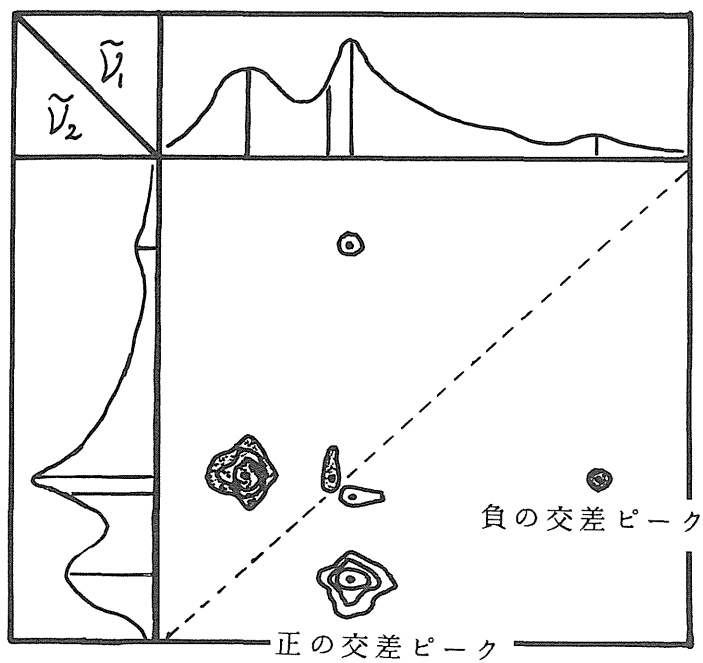


図 20 異時相関スペクトル

起こる。その動的なスペクトル変化を二次元相関スペクトルとしてモデル的に示したのが図 19 と 20 である。

図 19 は同時相関スペクトルである。 x 軸と y 軸の端には通常の吸収スペクトルを示している。自己相関のピークが現れるということは、動的二色差の強い信号が検出されることを意味し、そのバンドに関連する官能基の局所的な回転運動が起こりやすいことを反映している。対角線からはずれた交差ピークは関連する 2 つのバンドの二色差の変動が類似している。すなわち遷移モーメントの動的配向過程が同期していることを示している。交差ピークが正の場合は 2 つの遷移モーメントが同方向に、負の場合は互いに逆方向に再配向することを反映している。

図 20 は異時相関スペクトルである。対角線に対し相対するピークの値は逆符号になっている。このピークで関係する 2 つのバンドは遷移モーメントの再配向過程が同期していないことを示す。すなわち、それらの間には相互作用がないということである。異時相関交差ピーク $\Psi(\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2)$ が正の場合は $\tilde{\nu}_1$ の遷移モーメントの再配向が $\tilde{\nu}_2$ よりも早いことを示す。通常のスペクトルでは重なっているバンドが少なくとも 2 つから成ることが異時相関交差ピークの分離から示唆されており、スペクトルの成分分離にも役立つことが分る。

野田³²⁾ や鳥海³³⁾ は液晶に対する微小引っ張りあるいは外部から加えた電圧の効果などを二次元時間分解分光法で詳しく調べている。

4-6 分離分析との結合

分析対象の試料が単一物質でなく、複数の混合になっていることがしばしばある。化学実験室における分離分析の代表的なものがガスクロマトグラフィー (GC) と高速液体クロマトグラフィー (HPLC) である。

通常ガスクロマトグラムからの分離流出物は数 $10\mu\text{g}$ ～数 10ng と微量であり、1 つのピークの流出時間も秒単位であり、分散型の赤外分光器で全領域を測定することは困難であった。高速高感度な FTIR 法と結合することにより、GC との同時測定が可能になった。クロマト流出物を $1\text{mm}\phi \times 160\text{mm}$ のライトパイプに導入し、インターフェログラムを秒単位で測定することにより数 ng 程度の試料の分離測定が可能になっている。さらに最近ではマトリックス分離法を利用した手法で更に 1 桁程微量な試料の分析が可能となった。Ar を 5 % 程含むキャリアガス (He) を用い、極低温に冷却した金属のドラムに吹きつけて、試料を Ar マトリックス中に分離固定し、その反射スペクトルを測定するのである。

一方、HPLC と IR との組み合わせでは LC に用いる移動相としての溶媒によるスペクトル上の妨害の問題があり GC/IR 程の普及が見られていない。これに関しては、サイズエクスクルージョンクロマトグラフィー (SEC, size exclusion chromatography) でカラムからの分離流出物をそのままフローセルに導き赤外測定する Taylor による方法³⁴⁾ や、分離流出物を噴霧器で霧状にし、雰囲気を加熱して移動相を蒸発させ、試料のみを小形化したフラクションコレクターの KCl 粉末上に捕集し、拡散反射法により赤外スペクトルを測定する Griffiths の方法³⁵⁾ などの努力がなされている。

5. 振動分光法の今後の展望

これまで述べてきたように、FTIR 分光ではエネルギー、時間、および空間の高分解のために光学系や信号処理系に様々な創意ががはかられる一方、PAS, ATR, RAS 等の各種の測定法に必要な光学アクセサリーの工夫・開発が日進月歩で行われる活躍に満ちた分野となっている。分子振動はグループ振動として分析的に用いられるように、比較的分子内に局在した運動であるが核磁気共鳴 (NMR) スペクトル程には分子内の局所構造を反映するものではない。そのため蛋白質のような巨大分子の構造解析には不向きな面もある。しかし一方、振動運動はピコ秒からフェムト秒単位の現象であり、分子の動的挙動を追跡するのに最も適した領域である。今後最も発展する実験科学の一分野といえる。

図 12 で示したように、今後の化学研究は実験と理論、およびシミュレーションが三位一体となって進歩するものと思われる。振動分光の実験的進歩については既に述べた。振動スペクトルのシミュレーションは豊富な基礎データと様々な計算化学の手法によってなされる。各種分光法のうちで赤外スペクトルが最も豊富で整備されている。計算化学は分子力学法 (MM, Molecular Mechanics), 分子軌道法 (MO, Molecular Orbital), 分子動力学法 (MD, Molecular Dynamics) を 3 大分野としてそれぞれ目覚ましい発達をしている。これらがコンピュータ上にオンラインで有機的に連結され、未知分子の同定や解析、あるいは設計に即座に応用できる日がいずれはやって来ることであろう。

参考文献

- 1) E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, "Molecular vibration, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra", McGraw-Hill Book Company, (1955).
- 2) 中川一郎著, 振動分光学, 日本分光学会, 測定法シリーズ 16 学会出版センター (1987).
- 3) 濱口宏夫, 平川暁子編, ラマン分光法, 日本分光学会, 測定法シリーズ 17 学会出版センター (1988).
- 4) 濱口宏夫, 尾崎幸洋, 寺前紀夫, 尾鍋研太郎, 堀田和明編, レーザー分光計測の基礎と応用, アイピーシー (1992).
- 5) 第 4 版実験化学講座 6 分光 I 丸善 (1991).
- 6) FT-IR の基礎と実際, 田隅三生著, 東京化学同人 (1986).
- 7) P. R. Griffiths and J. A. de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, John Wiley & Sons (1986).
- 8) E. C. Tuazon, A. M. Winer, R. A. Graham, J. N. Pitts Jr., EPA Rep. 600/53-81-026, Washington, DC (1981).
- 9) B. A. Wofford, J. W. Bevan, W. B. Olson, and W. J. Lafferty, J. Chem. Phys., **85**, 105 (1986).
- 10) R. S. Ram and P. F. Bernath, J. Mol. Spectrosc., **122**, 275 (1987).
- 11) M. Elhanine, R. Farrenq, G. Guelachvile, and M. Morillon-Chapey, J. Mol. Spectrosc., **129**, 240 (1988).

- 12) S. A. Rogers, C. R. Brazier, and P. F. Bernath, *J. Chem. Phys.*, **87**, 159 (1987).
- 13) A. Rosencwaig and A. Gersho, *J. Appl. Phys.*, **47**, 64 (1976).
- 14) 澤田嗣郎編 光音響分光法とその応用 —PAS, 日本分光学会
測定法シリーズ1 学会出版センター (1982).
- 15) W. Herres, *Chimia*, **39**, 66 (1985).
- 16) R. G. Messerschmidt and M. A. Harthcock, *INFRARED MICROSCOPY*, Marcel
Dekker, Inc. 21-39 (1988).
- 17) M. A. Harthcock and S. C. Atkin, *Appl. Spectrosc.*, **42**, 449 (1988).
- 18) 川内ら, 第25回スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集, 61 (1990).
- 19) 寺田ら, 日本分析化学第39年会講演要旨集, 388 (1990).
- 20) J. R. Powell and S. L. Hill, 17th FACSS Meeting, 153 (1990).
- 21) 石田英之, 赤外・ラマン分光法講習会テキスト, 日本分光学会 (1992).
- 22) A. J. Sommer and J. E. Katon, *Spectrochim. Acta*, **49A**, 611 (1993).
- 23) G. C. Pimentel, *Appl. Opt.*, **7**, 2155 (1968).
- 24) 加藤千尋, 岩田耕一, 瀧口宏夫, 分光研究 (日本分光学会), **40**, 255 (1991).
- 25) 坂井 一, 化学の領域, **32**, 872 (1978).
- 26) R. E. Murphy, F. M. Cook, and H. Sakai, *J. Opt. Soc. Am.*, **65**, 600 (1975).
- 27) S. R. Leone, *Acc. Chem. Res.*, **22**, 139 (1989).
- 28) A. Simon and J. M. Wei, *Bruker Report*, **2**, 42 (1989).
- 29) 横山 達, 中野辰彦, '92 バイオ・ラッド2D/時間分解FTIR セミナー, (1992).
- 30) K. Masutani, H. Sugisawa, A. Yokota, Y. Furukawa, and M. Tasumi, *Appl. Spectrosc.*, **46**,
560 (1993).
- 31) I. Noda, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **31**, 520 (1986).
- 32) I. Noda, A. E. Dowrey, and C. Marcott, *Polym. Prepr.*, **31**, 576 (1990).
- 33) V. G. Gregoriou, J. L. Chao, H. Toriumi, and R. A. Palmer, *Chem., Phys. Lett.*, **179**, 491
(1991).
- 34) R. S. Brown, D. W. Hausler, L. T. Taylor, *Anal. Chem.*, **53**, 197 (1981).
- 35) D. Kuehl and P. R. Griffiths, *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 471 (1979).

(平成5年11月15日受理)